

1、W1294-01

COMPOSITION AND METHOD FOR TREATING SURFACE OF SEMICONDUCTOR  
SUBSTRATE

Patent number: JP2001217215  
Publication date: 2001-08-10  
Inventor: NAKAMURA AKINOBU; HASE USHIO  
Applicant: NEC CORP  
Classification:  
- international: H01L21/304; B08B3/08; C11D1/72; C11D3/04; C11D3/33  
- european:  
Application number: JP20000026070 20000203  
Priority number(s):

## Abstract of JP2001217215

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for treating the surface of a semiconductor substrate by which adhesion of metallic impurities to the surface of the substrate and formation of an oxidized film on the surface can be prevented, and, at the same time, the contamination of the surface with fine particles can be eliminated effectively at the time of treating the surface by using an alkaline solution.

SOLUTION: In this method, the surface of the semiconductor substrate is treated by using the alkaline solution containing ammonia, surfactant having a specific molecular structure, and a chelating agent having a specific molecular structure. For example, a polyoxyethylene glycol-based nonionic surfactant is used as the surfactant agent and a polyaminocarboxylic acid-based compound is used as the chelating agent. In addition, an ultrasonic wave of  $\geq 800$  kHz in frequency is applied to the composition at the time of cleaning the substrate after surface treatment.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-217215

(P2001-217215A)

(43) 公開日 平成13年8月10日 (2001.8.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)	
H 0 1 L 21/304	6 4 7	H 0 1 L 21/304	6 4 7 B	3 B 2 0 1
	6 4 2		6 4 2 E	4 H 0 0 3
B 0 8 B 3/08		B 0 8 B 3/08		Z
C 1 1 D 1/72		C 1 1 D 1/72		
3/04		3/04		
審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2000-26070 (P2000-26070)

(22) 出願日 平成12年2月3日 (2000.2.3)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 中村 彰信

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 長谷 潮

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100096231

弁理士 稲垣 清

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体基板の表面処理用組成物および表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ性溶液を用いた半導体基板の表面処理において、金属不純物の基板表面への付着を防止すると共に、酸化膜の形成を防止し、基板表面の微粒子汚染を効果的に除去する表面処理方法を提供する。

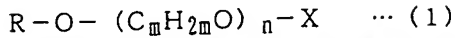
【解決手段】 アンモニアと、特定の分子構造を有する界面活性剤と、特定の分子構造を有するキレート化剤とを含むアルカリ性水溶液を用いて半導体基板を表面処理する。例えば、界面活性剤にはポリオキシエチレングリコール系の非イオン性界面活性剤を用い、キレート化剤にはポリアミノカルボン酸系化合物を用い、洗浄の際に当該組成物に周波数800kHz以上の超音波を印加する。

2000-2-2666

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) アンモニアと、(b) 下記一般式(1)



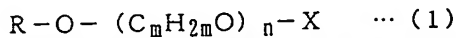
(式中のRは炭化水素基、Xは水素原子または炭化水素基、mおよびnは正の数をそれぞれ示す)で示されるポリオキシエチレングリコール系非イオン性界面活性剤と、(c) キレート化剤としてポリアミノカルボン酸系化合物と、(d) 水とからなることを特徴とする半導体基板の表面処理用組成物。

【請求項2】 (a) アンモニアと、(b) 下記一般式(2)、(3)または(4)



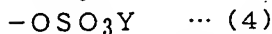
(式中のYは水素原子、金属原子またはアンモニウム基を示す)で示される親水基を有する陰イオン性界面活性剤と、(c) キレート化剤としてポリアミノカルボン酸系化合物と、(d) 水とからなることを特徴とする半導体基板の表面処理用組成物。

【請求項3】 (a) アンモニアと、(b) 下記一般式(1)



(式中のRは炭化水素基、Xは水素原子または炭化水素基、mおよびnは正の数をそれぞれ示す)で示されるポリオキシエチレングリコール系非イオン性界面活性剤と、(c) キレート化剤としてオキシカルボン酸系化合物と、(d) 水とからなることを特徴とする半導体基板の表面処理用組成物。

【請求項4】 (a) アンモニアと、(b) 下記一般式(2)、(3)または(4)



(式中のYは水素原子、金属原子またはアンモニウム基を示す)で示される親水基を有する陰イオン性界面活性剤と、(c) キレート化剤としてオキシカルボン酸系化合物と、(d) 水とからなることを特徴とする半導体基板の表面処理用組成物。

【請求項5】 前記組成物は、(a) アンモニア含有率が0.0001~10重量%、(b) 界面活性剤含有率が0.0001~0.1重量%、(c) キレート化剤含有率が0.001~1重量%のアルカリ性洗浄液であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の半導体基板の表面処理用組成物。

【請求項6】 前記組成物のpHが8~12の範囲であることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の半導体基板の表面処理用組成物。

【請求項7】 アンモニアに代えて、またはアンモニアと共に、アミン類およびアンモニウム塩からなる群から

選ばれる一または二以上の成分を用いたことを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の半導体基板の表面処理用組成物。

【請求項8】 請求項1~7のいずれか1項に記載の半導体基板の表面処理用組成物を用いた半導体基板の表面処理方法であって、当該基板表面の汚染物の除去、汚染物の付着防止、表面平坦化、または表面湿潤化等の表面改質処理を行うことを特徴とする半導体基板の表面処理方法。

10 【請求項9】 請求項1~7のいずれか1項に記載の半導体基板の表面処理用組成物を用いた半導体基板の表面処理方法であって、当該組成物を用いて半導体基板の表面処理を行う際に、超音波を印加することを特徴とする半導体基板の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体製造工程において使用される半導体基板の表面処理用組成物および表面処理方法に関する。

20 【0002】

【従来の技術】LSIの高集積化に伴い、半導体製造プロセスにおける清浄度管理はますます厳しくなる傾向にある。とりわけ、デバイスの微細化においては、基板表面の微粒子汚染の管理が性能や歩留まりを左右するほど重要となっている。例えば、大見忠弘著「ウルトラクリーンULSI技術」(培風館1995年)第157~158頁によれば、微粒子汚染によって配線間ショートや断線等のパターン欠陥や絶縁膜の耐圧不良等が発生するとされ、歩留まりに影響する粒子サイズは一般的にデザインルールの1/5~1/10であると記載されている。

30 【0003】上記のような微粒子汚染による特性の劣化を回避するため、半導体プロセスでは洗浄プロセスが導入されている。シリコンウエハの洗浄方法としては、一般にRCA洗浄が広く知られている。RCA洗浄については、1970年6月、アール・シー・エー・レビュー、第31巻、第2号、第187~206頁(RCA Review, P. 187~206, VOL. 31, NO. 2, JUNE, 1970)に記載されている。この文献によれば、微粒子汚染の洗浄用としてアルカリ性のAPM洗浄液(アンモニアと過酸化水素水の混合液)が用いられる。APM洗浄液は、シリコン基板表面を酸化しながら表面近傍を溶解し、付着した微粒子を表面から脱離させると共に、基板表面と微粒子との間に働く静電的反発作用によって再付着を防止する機能を持っている。この作用によって、基板表面の微粒子汚染は効果的に除去される。

40 【0004】しかしながら、APM洗浄液中に金属不純物が蓄積すると、シリコン基板表面に金属不純物が付着するという問題が生じる。シリコン基板表面の金属汚染

50

(3)

については、例えば島ノ江憲剛監修「シリコンウェーハの洗浄と分析」(リアライズ社1998年)第7～9頁に記されている。この文献によれば、アルカリ性溶液中に溶存する中性の金属水酸化物はシリコン表面に吸着し易く、特にAPM洗浄液中においては、金属不純物はシリコン表面に形成する酸化膜中に取り込まれると記されており、これがAPM洗浄液などの酸化剤を含むアルカリ性洗浄液の大きな課題とされている。

【0005】上述のようなアルカリ性洗浄液の課題を解決する手段として、洗浄液中にキレート化剤や界面活性剤等の添加物を添加して洗浄に用いる方法が提案されている。

【0006】洗浄液にキレート化剤を添加する方法としては以下の方法が開示されている。特開平6-116770号公報には、塩基性の過酸化水素水溶液からなる洗浄液にホスホン酸系のキレート化剤を添加する洗浄液が開示されている。この方法によれば、アンモニアと過酸化水素からなる洗浄液に、2つ以上のホスホン酸基を有するキレート化剤を添加することにより、基板表面へのFe金属汚染の付着が抑制されるとしている。

【0007】特開平6-216098号公報には、アルカリと過酸化水素と水の混合液にキレート化剤を添加してシリコンウェーハを洗浄し、さらにフッ化水素酸により洗浄する方法が開示されている。この方法によれば、キレート化剤として0.1～100ppmのコンプレクサンまたはそのカルボン酸基配位子を他の酸基で置換したキレート化剤を用いることにより、SC-2洗浄液(塩酸-過酸化水素混合液)と同等の金属汚染除去効果が得られ、その後フッ化水素酸で洗浄することにより基板表面に残留したキレート化剤を除去できるとしている。

【0008】また、洗浄液に界面活性剤を添加する方法として以下の方法が開示されている。特開3-53083号公報には、フッ化アンモニウム水溶液、過酸化水素水、アンモニア水などを含む洗浄液もしくはエッチング液に、特定のアニオン性界面活性剤を1～50ppm添加し、薬液中に存在する金属不純物が半導体素子表面へ沈積するのを抑制する金属汚染の防止方法が開示されている。

【0009】さらに、キレート化剤と界面活性剤の両方を添加する方法として以下の方法が開示されている。特開平5-259140号公報には、塩基性の過酸化水素水溶液にホスホン酸系キレート化剤と界面活性剤を添加した洗浄液が開示されている。この方法によれば、洗浄液中に存在するFe、Cu金属不純物の基板表面への汚染を表面濃度 $1 \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>以下に抑制できるとしている。

【0010】特開平9-286999号公報には、アンモニアとフッ素系界面活性剤とホスホン酸基を有する化合物からなるシリコンウェーハ洗浄用組成物が開示されている。この技術によれば、シリコンウェーハを洗浄する

際、当該洗浄液に過酸化水素が添加された場合も過酸化水素の分解を防止することができ、かつ微粒子除去作用と金属汚染防止効果に優れた洗浄液が得られるとしている。

【0011】なお、微粒子汚染の洗浄性能の向上を目的として洗浄液に界面活性剤を添加する種々の方法が開示されている。特開平5-251416号公報には、アンモニア水とフッ化水素系界面活性剤からなる低表面張力アンモニア水組成物が開示されている。特開平5-335294号公報には、塩基性の過酸化水素水溶液に界面活性剤を添加した半導体基板洗浄液が開示されている。特開平6-13364号公報には、酸性あるいはアルカリ性過酸化水素水溶液に特定の非イオン性界面活性剤を配合した洗浄液が開示されている。

【0012】特開平6-41770号公報には、フッ化水素酸、塩酸、硝酸、過酸化水素水、酢酸、フッ化アンモニウム、リン酸の少なくとも1種を含む処理液に界面活性剤を添加してシリコンウェーハ表面を処理する方法が開示されている。特開平7-216392号公報には、フッ化水素酸に特定の界面活性剤を添加したシリコンウェーハの洗浄剤および洗浄方法が開示されている。特開平8-69990号公報には、フッ化水素酸とオゾンと界面活性剤からなる洗浄液を用いる半導体シリコンウェーハの洗浄方法が開示されている。

【0013】特開平8-195369号公報には、アンモニアと過酸化水素の混合液にアニオン系界面活性剤を添加した洗浄液によりシリコンウェーハ基板を洗浄する方法が開示されている。特開平9-223679号公報には、特定の炭化水素、アルキレンオキサイド化合物、非イオン性界面活性剤からなるシリコンウェーハ洗浄剤および洗浄方法が開示されている。特開平11-116984号公報には、分子中に2個以上のホスホン酸基を有する化合物を含有する半導体基板用洗浄剤組成物、およびこれを用いる洗浄方法が開示されている。

【0014】特開平11-121418号公報には、特定の分子構造を有する非イオン性化合物を含有する半導体基板用洗浄剤組成物、およびこれを用いる洗浄方法が開示されている。特開平11-238725号公報には、フッ化水素、フッ化アンモニウムおよび水からなるバッファードフッ酸に、特定のフッ素系界面活性剤を添加したエッチング組成物が開示されている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平6-116770号公報、特開平6-216098号公報、特開平5-259140号公報、特開平9-286999号公報に開示された方法は、いずれも過酸化水素を含むアルカリ性水溶液、すなわちAPM洗浄液中での金属汚染防止を目的としており、本発明者らが行った実験によれば、Fe、Cuのようなキレート化合物を形成し易い金属に対しては優れた効果が得られたものの、A

1のようなキレート化合物を形成し難い金属に対しては汚染防止効果が低いという結果が認められた。さらに、処理液中に含まれる過酸化水素成分により、基板表面には酸化膜が形成されるため、処理後にフッ化水素酸等により酸化膜を除去する工程が必要になるという問題もあった。

【0016】また、特開平3-53083号公報に開示された金属汚染の防止方法は、フッ化水素酸や硝酸を含む酸性溶液中では優れた金属汚染防止効果が得られるものの、アルカリ溶液中においては効果が著しく低減するという問題が認められ、要求に答えることはできなかった。

【0017】なお、特開平5-251416号公報、特開平5-335294号公報、特開平6-13364号公報、特開平6-41770号公報、特開平7-216392号公報、特開平8-69990号公報、特開平8-195369号公報、特開平9-223679号公報、特開平11-116984号公報、特開平11-238725号公報に開示された微粒子除去を目的とした洗浄方法は、微粒子汚染に対しては高い洗浄効果が得られるが、いずれも金属汚染防止効果は低いという問題が認められた。

【0018】本発明は、前述した事情に鑑みてなされたもので、アルカリ性溶液を用いた半導体基板の表面処理において、金属不純物の基板表面への付着を防止すると共に、酸化膜の形成を防止し、基板表面の微粒子汚染を効果的に除去することができる半導体基板の表面処理用組成物および表面処理方法を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、アルカリ性洗浄液中における基板表面の金属汚染が、洗浄の際に基板表面に形成される酸化膜上および酸化膜中に生じることに着目し、洗浄液の検討を行った結果、酸化膜を形成させることなく微粒子汚染を除去することが可能な洗浄液を完成するに至った。

【0020】すなわち、従来のアルカリ性洗浄液は、過酸化水素やオゾン等の酸化剤を含んでいるため、酸化剤の酸化作用によって基板表面に親水性の酸化膜が形成され、この酸化膜によって、微粒子汚染の付着力が低下して除去がより容易になると共に、基板表面のエッチングが均一化されて表面荒れが防げるといった効果が得られる。しかしながら、前述のとおり、前記酸化膜は金属不純物の吸着を誘発するという問題があり、アルカリ洗浄液中で金属不純物の吸着を防止する技術が必要とされていた。一方、金属不純物の吸着を防止する技術として、上述の洗浄液にキレート化剤を添加する方法が提案されているが、これらの方法の抱えている問題点として、Fe、Ni等のキレート化合物を生成し易い金属については吸着防止の効果が得られるものの、Al、Zr等のキ

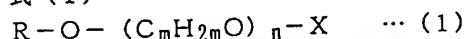
レート化合物を生成し難い金属については効果がほとんど得られないという問題が生じていた。すなわち、上述のキレート化剤を添加する洗浄方法は、いずれもAPM洗浄液に添加することを前提としており、基板表面に形成する酸化膜上へのAl、Zr等の吸着を防止することは困難であった。

【0021】一方、過酸化水素やオゾン等の酸化剤を含まない洗浄液は、酸化膜の形成が抑制されるものの、基板表面が不均一にエッチングされるため表面荒れの問題が生じるという課題があった。

【0022】本発明者らは、前記課題に鑑み、基板表面に酸化膜を形成させることなく、金属不純物の吸着を防止し、さらに表面荒れの発生を防止して微粒子汚染を効果的に除去できる洗浄液を検討した結果、アンモニア水と、特定の分子構造を有する界面活性剤と、特定の分子構造を有するキレート化剤からなるアルカリ性溶液が効果的であることを見出した。

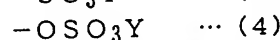
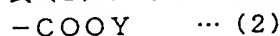
【0023】上記課題を解決する本発明によれば、下記1~9に示す半導体基板の表面処理用組成物および表面処理方法が提供される。

【0024】1. (a) アンモニアと、(b) 下記一般式(1)



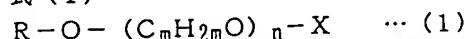
(式中のRは炭化水素基、Xは水素原子または炭化水素基、mおよびnは正の数をそれぞれ示す)で示されるポリオキシエチレングリコール系非イオン性界面活性剤と、(c) キレート化剤としてポリアミノカルボン酸系化合物と、(d) 水とからなることを特徴とする半導体基板の表面処理用組成物。

30 【0025】2. (a) アンモニアと、(b) 下記一般式(2)、(3)または(4)



(式中のYは水素原子、金属原子またはアンモニウム基を示す)で示される親水基を有する陰イオン性界面活性剤と、(c) キレート化剤としてポリアミノカルボン酸系化合物と、(d) 水とからなることを特徴とする半導体基板の表面処理用組成物。

40 【0026】3. (a) アンモニアと、(b) 下記一般式(1)



(式中のRは炭化水素基、Xは水素原子または炭化水素基、mおよびnは正の数をそれぞれ示す)で示されるポリオキシエチレングリコール系非イオン性界面活性剤と、(c) キレート化剤としてオキシカルボン酸系化合物と、(d) 水とからなることを特徴とする半導体基板の表面処理用組成物。

50 【0027】4. (a) アンモニアと、(b) 下記一般式(2)、(3)または(4)

-COOY ... (2)

-SO<sub>3</sub>Y ... (3)

-OSO<sub>3</sub>Y ... (4)

(式中のYは水素原子、金属原子またはアンモニウム基を示す)で示される親水基を有する陰イオン性界面活性剤と、(c)キレート化剤としてオキシカルボン酸系化合物と、(d)水とからなることを特徴とする半導体基板の表面処理用組成物。

【0028】5. 前記組成物は、(a)アンモニア含有率が0.0001~10重量%、(b)界面活性剤含有率が0.0001~0.1重量%、(c)キレート化剤含有率が0.001~1重量%のアルカリ性洗浄液である1~4の半導体基板の表面処理用組成物。

【0029】6. 前記組成物のpHが8~12の範囲である1~5の半導体基板の表面処理用組成物。

【0030】7. アンモニアに代えて、またはアンモニアと共に、アミン類およびアンモニウム塩からなる群から選ばれる一または二以上の成分を用いた1~6の半導体基板の表面処理用組成物。

【0031】8. 1~7の半導体基板の表面処理用組成物を用いた半導体基板の表面処理方法であって、当該基板表面の汚染物の除去、汚染物の付着防止、表面平坦化、または表面湿潤化等の表面改質処理を行うことを特徴とする半導体基板の表面処理方法。

【0032】9. 1~7の半導体基板の表面処理用組成物を用いた半導体基板の表面処理方法であって、当該組成物を用いて半導体基板の表面処理を行う際に、超音波を印加することを特徴とする半導体基板の表面処理方法。

【0033】上述の表面処理用組成物を用いた半導体基板の表面処理方法によれば、当該組成物中に過酸化水素等の酸化剤を含まないため、半導体基板の表面処理の際に、基板表面には酸化膜が形成されず、酸化膜への金属不純物の付着が防止され、基板表面への金属汚染が防止される。また、当該組成物の有する基板エッチング作用と、アルカリ性で生じる静電的反発作用に加えて、当該組成物に超音波を印加することにより、基板表面の微粒子汚染が効果的に除去される。

【0034】

【発明の実施の形態】本発明は、半導体基板に付着した微粒子汚染の洗浄に特徴を有するものである。したがって、本発明における表面処理方法では、処理対象は半導体基板であれば特に制限がない。具体的には、シリコン基板が挙げられる。シリコン基板においては、微粒子汚染や金属汚染に対する要求水準が高く、本発明の効果が顕著に発揮される。また、シリコン基板の他、酸化シリコン基板、SOI基板、III-V族半導体材料からなる基板等を用いることができる。

【0035】本発明における表面処理用組成物として、前述のように、アンモニアと、非イオン性あるいは陰イ

オン性界面活性剤と、キレート化剤と、残部が水よりなるアルカリ性溶液が用いられる。

【0036】本発明における表面処理用組成物はアルカリ性のものであればよいが、好ましくはpH8以上、さらに好ましくはpH9以上とすることにより、基板表面への金属汚染の付着を防止しつつ、微粒子汚染をより一層効果的に除去することができる。また、pHを13以下、より好ましくは12以下とすることにより、基板のエッチングによって生じる基板表面の荒れを抑えることができる。

【0037】本発明における表面処理用組成物に含まれるアルカリ成分としては、例えば、アンモニア、アミン類、アンモニウム塩などを含むものが用いられる。これらのうち、いずれを選択した場合でもアルカリ性であることに起因するエッチング作用、および微粒子と基板の静電反発作用が得られ、微粒子汚染を除去することができる。しかしながら、上記のうち特定の種類のものを選択することにより、さらに多くの利点を得ることができる。例えば、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、および水酸化トリメチル(2-ヒドロキシ)エチルアンモニウムからなる群から選ばれる一または二以上の成分を含有することが好ましい。このような成分を含有する洗浄液を用いれば、微粒子汚染をより一層効果的に除去することができる。また、洗浄後のすすぎ工程を簡略化できるという利点も得られる。このうちアンモニアが特に好ましい。アンモニアを用いると洗浄液の残存を特に低減することができ、洗浄後のすすぎ工程を著しく簡略化できる。また、洗浄液の濃度等の管理が容易であり、洗浄液組成の変動による処理のばらつきを低減できる。

【0038】本発明における表面処理用組成物に含まれる界面活性剤としては、前記一般式(1)で示されるポリオキシエチレングリコール系非イオン性界面活性剤が用いられる。具体的には、芳香族環を有するオクチルフェニルポリオキシエチレンエーテル等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。また、上記非イオン性界面活性剤に代えて、前記一般式(2)、(3)または(4)で示される親水基を有する陰イオン性界面活性剤を用いても差し支えない。具体的には、硫酸ドデシル塩やアルキルベンゼンスルホン酸塩等が挙げられる。以上のような界面活性剤を用いれば、金属汚染防止効果が高まるばかりでなく、いったん除去した微粒子汚染の再付着を効果的に防止することができる。

【0039】界面活性剤の含有率は、表面処理用組成物に対して好ましくは1~1,000mg/L、より好ましくは10~500mg/Lとする。この濃度が薄すぎると十分な金属汚染防止効果が得られず、逆に濃すぎると基板表面に有機物が残存して半導体素子の性能を劣化させる要因になったり、廃液の処理に費用がかかったりする。

(6)

【0040】本発明における表面処理用組成物に含まれるキレート化剤としては、ポリアミノカルボン酸系化合物、あるいはオキシカルボン酸系化合物が用いられる。具体的には、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、トランス-1, 2-シクロヘキサジアン四酢酸(CyDTA)、ニトリロトリ酢酸(NTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-N, N', N'-トリ酢酸(EDTA-OH)等のポリアミノカルボン酸系化合物、グルコン酸、酒石酸、クエン酸等のオキシカルボン酸系化合物、またはこれらの塩が挙げられる。塩を用いる場合は、半導体装置の特性に悪影響を及ぼさない塩が好ましく、特にアンモニウム塩のように金属を含まない塩が好ましい。以上のようなキレート化剤を用いれば、金属汚染防止効果が高まるばかりでなく、いったん除去した金属不純物の再付着を効果的に防止することができる。

【0041】キレート化剤の含有率は、表面処理用組成物に対して好ましくは1~10, 000mg/L、より好ましくは10~1, 000mg/Lとする。この濃度が薄すぎると十分なキレート効果が得られず、逆に濃すぎると基板表面に有機物が残存して半導体素子の性能を劣化させる要因になったり、廃液の処理に費用がかかったりする。

【0042】本発明における表面処理用組成物は、酸化剤を含まないことが好ましい。特に基板洗浄で広く用いられている過酸化水素が含まれると、基板表面に酸化膜を形成して金属不純物の付着を誘発するほか、過酸化水素の分解によって発泡が生じ洗浄液の使用範囲が制限されるという問題が生じるため、併用を避けることが好ましい。

【0043】本発明において表面処理を行う際、超音波を印加することが好ましい。このようにすることによって洗浄効果を一層高めることができる。この際、超音波の周波数は800kHz以上とすることが好ましい。800kHz未満であると、基板にダメージを与えることがあり、また、超音波による洗浄作用が充分に得られない場合がある。

【0044】

【実施例】(実施例1)本実施例では、シリコンウエハ上にポリスチレンラテックス粒子を付着させたものを用いてモデル実験を行った。洗浄液として、アンモニア水とキレート化剤と界面活性剤の混合液を用い、種々の組成および温度条件で洗浄し、その洗浄効果と金属汚染防止効果を評価した。

【0045】まず6インチシリコンウエハを複数枚用意し、ウエハをポリスチレンラテックスの分散液に浸漬した。ウエハ表面を乾燥させた後、洗浄液として、アンモニア水(0.018wt%)と、キレート化剤としてEDTA(0.1wt%)と、界面活性剤としてポリオキ

シエチレンオクチルフェニルエーテル(100mg/L)を含む混合液(pH9.5)を用い、これに5分間浸漬して洗浄を行った。洗浄液の温度は25℃とした。洗浄液中には金属不純物としてFe、Al、Cuを各100μg/L添加した。洗浄中は1.5MHzで超音波を印加した。その後、純水を用いて十分にリンスした。上記ウエハについて、洗浄前後のポリスチレンラテックス粒子除去率、ウエハ表面の金属汚染付着量およびウエハ表面形態について評価した。評価方法を以下に示す。

10 【0046】(ラテックス粒子除去率)洗浄後のウエハ表面のポリスチレンラテックス粒子残存量について、パーティクルカウンターを用いて測定した。この結果をもとに、洗浄前のポリスチレンラテックス粒子数を100%としたときの除去率を算出した。洗浄後のポリスチレンラテックス粒子除去率を表1に示す。

【0047】(金属汚染付着量)洗浄後のウエハ表面に、フッ酸-過酸化水素混合液(HF1wt%, 過酸化水素3wt%)を適量滴下し、ウエハ表面全体に行き渡らした後、滴下液全量を容器に回収した。当該溶液中のFe、Al、Cu各成分について黒鉛炉原子吸光分析装置で定量した。各ウエハに対する黒鉛炉原子吸光分析の測定値を6インチウエハ上における汚染濃度として算出した。結果を表1に示す。

【0048】(ウエハ表面形態)洗浄後のウエハ表面の濡れ性を観察し、均一な疎水性表面(水に対して接触角が90度以上)が現れればベアシリコン表面、均一な親水性表面が現れれば酸化膜表面とした。結果を表1に示す。

30 【0049】(実施例2)洗浄液として、アンモニア水(0.17wt%)とEDTA(0.1wt%)とポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(100mg/L)の混合液(pH9.5)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして洗浄実験および評価を行った。結果を表1に示す。

【0050】(実施例3)洗浄液の温度を35℃とし、洗浄液として、アンモニア水(0.075wt%)とEDTA(0.1wt%)とポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(100mg/L)の混合液(pH9.5)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして洗浄実験および評価を行った。結果を表1に示す。

40 【0051】(実施例4)洗浄液の温度を45℃とし、洗浄液として、アンモニア水(0.36wt%)とEDTA(0.1wt%)とポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(100mg/L)の混合液(pH10.5)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして洗浄実験および評価を行った。結果を表1に示す。

50 【0052】(比較例1)洗浄液として、APM洗浄液(アンモニア1wt%, 過酸化水素5wt%, 60℃)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして洗浄実験および評価を行った。結果を表1に示す。



(7)

【0053】

【表1】

	粒子除去率(%) <sup>*1</sup>		金属付着量(atoms/cm <sup>2</sup> ) <sup>*2</sup>			表面形態
	超音波あり	超音波なし	Fe	Al	Cu	
実施例1	96	15	N. D.	N. D.	N. D.	ベアシリコン
実施例2	97	9	N. D.	N. D.	N. D.	ベアシリコン
実施例3	99	20	N. D.	N. D.	N. D.	ベアシリコン
実施例4	98	32	N. D.	7×10 <sup>10</sup>	N. D.	ベアシリコン
比較例1	99	98	1×10 <sup>13</sup>	3×10 <sup>13</sup>	6×10 <sup>12</sup>	酸化膜

\*1) 洗浄前のラテックス粒子付着数は6500個/ウエハ片面 \*2) D. L. は10<sup>10</sup>(atoms/cm<sup>2</sup>)

【0054】実施例1～4のいずれの場合も、洗浄の際に超音波を印加することにより、APM洗浄液と同等の微粒子除去性が得られた。また、実施例1～3では、金属汚染付着量はすべてD. L. 以下であり、実施例4ではAlのみが検出された。さらに、実施例1～4では、いずれも表面形態はベアシリコン表面に維持された。これに対し、比較例1では、微粒子除去率は高いものの、金属汚染防止効果は低く、また、洗浄後のウエハ表面には酸化膜が形成されていた。

【0055】(実施例5)キレート化剤にCyDTA(0.1wt%)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして洗浄実験および評価を行った。金属汚染の付着量および表面形態の測定結果を表2に示す。

【0056】(実施例6)キレート化剤にグルコン酸(0.1wt%)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして洗浄実験および評価を行った。金属汚染の付着量および表面形態の測定結果を表2に示す。

【0057】(比較例2)洗浄液として、アンモニア水(0.0002wt%)とポリオキシエチレンオクテシルフェニルエーテル(100mg/L)の混合液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして洗浄実験および評価を行った。金属汚染の付着量および表面形態の測定結果を表2に示す。

【0058】(比較例3)洗浄液として、APM洗浄液(アンモニア1wt%、過酸化水素5wt%、60℃)とEDTA(0.1wt%)とポリオキシエチレンオクテシルフェニルエーテル(100mg/L)の混合液を用

いたこと以外は、実施例1と同様にして洗浄実験および評価を行った。金属汚染の付着量および表面形態の測定結果を表2に示す。

【0059】

【表2】

	金属付着量(atoms/cm <sup>2</sup> ) <sup>*2</sup>			表面形態
	Fe	Al	Cu	
実施例5	N. D.	N. D.	N. D.	ベアシリコン
実施例6	N. D.	N. D.	5×10 <sup>12</sup>	ベアシリコン
比較例2	8×10 <sup>12</sup>	2×10 <sup>12</sup>	2×10 <sup>13</sup>	ベアシリコン
比較例3	6×10 <sup>10</sup>	2×10 <sup>11</sup>	2×10 <sup>10</sup>	酸化膜

\*2) D. L. は10<sup>10</sup>(atoms/cm<sup>2</sup>)

【0060】実施例5では、金属付着量はすべてD. L. 以下であった。実施例6では、Cuのみが検出された。これに対し、比較例2および比較例3では、金属汚染防止効果が不十分であり、特に洗浄液に過酸化水素を含む比較例3では洗浄後の表面には酸化膜が形成された。

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、アルカリ性溶液中の金属不純物の半導体基板表面への付着を防止すると共に、酸化膜の形成を防止し、半導体基板表面に付着した微粒子汚染を効果的に除去することができる。



(8)

Fターム(参考) 3B201 AA03 BB05 BB82 BB92 BB93  
 BB94 CC01 CC21  
 4H003 AC11 BA12 DA15 DB01 DC04  
 EA23 EB13 EB16 EB19 FA15  
 FA28